



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 37502 B1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/12**
(43) Date de publication : **28.02.2017**

-
- (21) N° Dépôt : **37502**
(22) Date de Dépôt : **08.04.2013**
(30) Données de Priorité : **10.04.2012 EP 12163583.3**
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2013/057282 08.04.2013**
(71) Demandeur(s) : **BASF SE, 67056 Ludwigshafen (DE)**
(72) Inventeur(s) : **WORTMANN, Jürgen ; LUTZ, Michael ; TER MAAT, Johan ; SCHIERLE-ARNDT, Kerstin ; MAURER, Stephan ; LADENBERGER, Michael ; GEYER, Karolin ; GARLICH, Florian**
(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

-
- (54) Titre : **COMPOSITIONS DE SELS DE NITRATE CONTENANT DU CARBONATE DE MÉTAL ALCALIN ET LEUR UTILISATION COMME FLUIDE CALOPORTEUR OU FLUIDE ACCUMULATEUR DE CHALEUR**
(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de sels de nitrate contenant essentiellement A) un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalin dans une qualité totale de 90 à 99,84 % en poids, et B) un composé de métal alcalin issu du groupe B1) de l'oxyde de métal alcalin, B2) du carbonate de métal alcalin, B3) du composé de métal alcalin qui se décompose dans une plage de température de 250°C à 600°C en oxyde de métal alcalin et de carbonate de métal alcalin, B4) d'hydroxyde de métal alcalin MetOH, Met représentant lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, B5) de peroxyde de métal alcalin Met

PF73237

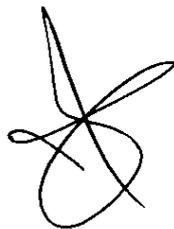
5 COMPOSITIONS DE SELS DE NITRATE CONTENANT DU CARBONATE DE METAL ALCALIN ET LEUR UTILISATION COMME FLUIDE CALOPORTEUR OU FLUIDE ACCUMULATEUR DE CHALEUR

Résumé

10 Une composition de sels de nitrate comprenant en tant que constituants significatifs

A) un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalin en une quantité totale dans la gamme allant de 90 à 99,84% en poids et

15 B) un composé de métal alcalin choisi parmi le groupe B1) l'oxyde de métal alcalin, B2) le carbonate de métal alcalin, B3) le composé de métal alcalin qui se décompose en oxyde de métal alcalin ou carbonate de métal alcalin dans la plage de températures de 250°C à 600°C, B4) l'hydroxyde de métal alcalin MetOH, dans lequel Met est
20 lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, B5) le peroxyde de métal alcalin Met₂O₂; dans lequel Met représente le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, et B6) le superoxyde de métal alcalin MetO₂, dans lequel Met représente le sodium, le potassium, le rubidium,
25 le césium, en une quantité totale dans la plage de 0,16 à 10% en poids, dans chaque cas selon la composition de sels de nitrate.



(P.V. 37502)

VINGT HUITIÈME ET DERRIÈRE FEUILLET
RABAT, LE .

29 JUIL 2016

- 1 -

PF73237

5 COMPOSITIONS DE SELS DE NITRATE CONTENANT DU CARBONATE DE METAL ALCALIN ET LEUR UTILISATION COMME FLUIDE CALOPORTEUR OU FLUIDE ACCUMULATEUR DE CHALEUR

Description

10 La présente invention se rapporte à des compositions de sels de nitrate telles que définies dans les revendications et aussi à leur utilisation comme fluide caloporteur et/ou fluide accumulateur de chaleur comme de défini également dans les revendications.

15 Les fluides caloporteurs ou les fluides accumulateurs de chaleur issus de solides inorganiques, en particulier des sels, sont connus en technologie chimique ainsi qu'en génie des centrales électriques. Ils sont généralement utilisés à des températures élevées, par exemple supérieures à 100°C, donc au-dessus du point d'ébullition d'eau à la pression
20 atmosphérique.

25 Par exemple, des réacteurs à bain de sel sont utilisés à des températures comprises entre environ 200 et 500°C dans des usines de produits chimiques pour la préparation industrielle de produits chimiques divers.

30 Les fluides caloporteurs sont des milieux qui sont chauffés par une source de chaleur, par exemple le soleil dans des centrales thermiques solaires et transportent la chaleur qu'ils contiennent sur une distance donnée. Ils peuvent

ensuite transférer cette chaleur à un autre milieu, par exemple de l'eau ou un gaz, de préférence via des échangeurs thermiques, cet autre milieu étant alors en mesure d'entraîner, par exemple, une turbine. Cependant, les fluides caloporteurs peuvent également transférer la chaleur qu'ils contiennent à un autre milieu, (par exemple une masse fondue de sel) présent dans un réservoir de stockage et donc transmettent la chaleur pour le stockage. Toutefois, les fluides caloporteurs peuvent également eux-mêmes être introduits dans un réservoir de stockage et y rester. Ils sont alors eux-mêmes à la fois des fluides caloporteurs et des fluides accumulateurs de chaleur.

Les accumulateurs de chaleur comprennent des fluides accumulateurs de chaleur, généralement des compositions chimiques, par exemple les mélanges selon l'invention, qui peuvent accumuler une quantité de chaleur pendant une période déterminée. Les accumulateurs de chaleur pour fluide, de préférence liquide, les fluides accumulateurs de chaleur sont généralement formés par un réservoir fixe qui est isolé de préférence contre les pertes de chaleur.

Un domaine encore relativement nouveau d'application de fluides caloporteurs ou fluides accumulateurs de chaleur sont les centrales thermiques solaires pour la production d'énergie électrique. Dans celles-ci, le rayonnement solaire concentré chauffe un fluide caloporteur qui transmet sa chaleur via un échangeur thermique à l'eau et par conséquent génère de la vapeur qui entraîne une turbine qui en fin de compte, comme dans une centrale électrique

classique, entraîne un générateur pour produire de l'énergie électrique.

5 Un domaine encore relativement nouveau d'application de fluides caloporteurs ou fluides accumulateurs de chaleur sont les centrales thermiques solaires pour la production d'énergie électrique. Dans celles-ci, le rayonnement solaire concentré chauffe un fluide caloporteur qui transmet sa chaleur via un échangeur thermique à l'eau et par conséquent génère de la vapeur qui entraîne une turbine qui en fin de compte, comme dans une centrale électrique classique, entraîne un générateur pour produire de l'énergie électrique.

10
15 Trois types de centrales thermiques solaires ont une importance particulière:

la centrale cylindro-parabolique, la centrale électrique de Fresnel et la centrale à tour.

20 Dans la centrale cylindro-parabolique, le rayonnement solaire est concentré au moyen de rainures à miroirs paraboliques dans la ligne focale des miroirs. Là, il y a un tube rempli d'un fluide caloporteur. Le fluide caloporteur est chauffé par le rayonnement solaire et s'écoule vers l'échangeur thermique où il libère sa chaleur, comme décrit ci-dessus, afin de produire de la vapeur.

25
30 Dans la centrale électrique de Fresnel, le rayonnement solaire est concentré au moyen de miroirs généralement

5 plats sur une ligne focale. Là, il y a un tube à travers lequel s'écoule un fluide caloporteur. Contrairement à la centrale cylindro-parabolique, le miroir et le tube ne suivent pas conjointement la position du soleil, mais plutôt la pose des miroirs est ajustée en fonction du tube fixe. La pose des miroirs suit la position du soleil en sorte que le tube fixe soit toujours dans la ligne focale des miroirs. Dans les centrales électriques de Fresnel, également, le sel fondu peut être utilisé comme fluide

10 caloporteur. Les centrales électriques au sel de Fresnel sont actuellement en grande partie encore en cours d'élaboration. La génération de vapeur dans la centrale électrique au sel de Fresnel est réalisée d'une manière analogue à la centrale cylindro-parabolique.

15 Dans le cas de la centrale thermique solaire à tour, une tour est cernée par des miroirs qui concentrent le rayonnement solaire sur un récepteur central dans la partie supérieure de la tour. Dans le récepteur, un fluide

20 caloporteur est chauffé pour produire de la vapeur afin de générer de l'énergie électrique par les fluides caloporteurs d'une manière analogue à la centrale cylindro-parabolique ou la centrale électrique de Fresnel.

25 À l'heure actuelle, un fluide caloporteur organique composé de diphényléther et de biphényle, désigné également sous le nom d'"huile thermique" est utilisé dans la centrale cylindro-parabolique. Toutefois, ce fluide caloporteur ne peut être utilisé que jusqu'à 400°C puisqu'il se décompose

30 au cours d'opération prolongée au-delà de cette gamme.

Toutefois, il est souhaitable d'augmenter la température du fluide caloporteur à son arrivée à l'échangeur thermique du générateur de vapeur (la température d'entrée de la vapeur) à plus de 400°C puisque le rendement de la turbine à vapeur est alors augmenté (à une température d'entrée de la vapeur de 400°C, le rendement de Carnot est d'environ 42%; à 500°C, par exemple, il augmente à plus d'environ 50%).

Si un mélange d'environ 60% en poids de nitrate de sodium (NaNO_3) et environ 40% en poids de nitrate de potassium (KNO_3) est utilisé comme fluide caloporteur au lieu du fluide caloporteur organique, comme il a déjà été mis en œuvre dans des centrales thermiques solaires à tour, celui-ci peut être chauffé à un maximum d'environ 565°C à long terme. Au-dessus de cette température, le mélange de nitrate mentionné se décompose aussi avec le temps, généralement avec des rejets d'oxydes nitreux, en général le monoxyde d'azote et/ou le dioxyde d'azote.

En principe, il pourrait être tout à fait possible techniquement de chauffer les fluides caloporteurs dans des centrales thermiques solaires à des températures d'environ 650°C, par exemple au point focal d'une centrale à tour, et réaliser ainsi des rendements plus élevés de la turbine à vapeur, comme dans le cas des centrales brûlant des combustibles fossiles.

Il est donc souhaitable d'augmenter la stabilité thermique des fluides caloporteurs dans une opération à long terme à plus d'environ 565°C.

Il est très souhaitable d'adapter la production d'énergie électrique dans une centrale thermique solaire, peu importe quel type, à la demande sur le réseau. Ceci est rendu possible, par exemple, par la chaleur étant accumulée
5 durant les périodes de fort rayonnement solaire incident et étant en mesure d'être utilisée pour produire de l'énergie électrique au besoin après le coucher du soleil ou pendant les phases de mauvais temps.

10 Le stockage de chaleur peut être effectué directement par le stockage du fluide caloporteur chauffé dans des réservoirs de stockage généralement bien isolés ou, indirectement, par transfert de la chaleur du fluide
15 caloporteur chauffé sur un autre milieu (accumulateur de chaleur), par exemple dans une masse fondue de nitrate de sodium-nitrate de potassium.

Une méthode indirecte a été réalisée dans la centrale électrique Andasol I de 50 MW en Espagne, où environ 28 500
20 tonnes métriques d'une masse fondue de nitrate de sodium et de nitrate de potassium (60:40% en poids) sont utilisées comme accumulateur de chaleur dans un réservoir bien isolé. Pendant les périodes de rayonnement solaire incident, la masse fondue est acheminée à partir d'un réservoir
25 relativement frais (environ 290°C) via un échangeur de chaleur huile-sel thermique dans un réservoir plus chaud et dans le processus chauffé à environ 390°C. Ici, l'énergie thermique est retirée de l'huile thermique (ici fonctionnant comme fluide caloporteur) via un échangeur
30 thermique et introduite dans la masse fondue de sel

(échangeur de chaleur huile-sel thermique). Pendant les périodes de faible rayonnement solaire incident et pendant la nuit, la centrale électrique peut être utilisée à pleine charge pendant environ 7,5 heures lorsque l'accumulateur de chaleur est complètement chargé.

Toutefois, il serait avantageux d'utiliser également le fluide caloporteur comme fluide accumulateur de chaleur, puisque les échangeurs de chaleur huile-sel thermiques correspondants pourraient être conservés de cette façon.

En outre, le contact possible de l'huile thermique, qui a des propriétés réductrices avec la masse fondue de nitrate fortement oxydante, pourrait être évité de cette façon. En raison du prix significativement plus élevé de l'huile thermique par rapport à la masse fondue de nitrate de sodium-nitrate de potassium, l'huile thermique n'a pas été considérée jusqu'ici comme accumulateur de chaleur.

Un objet de l'invention est de fournir une composition de sels de nitrate améliorée, facilement disponible comme fluide caloporteur et/ou fluide accumulateur de chaleur qui peut être utilisée dans une opération à long terme à température élevée, de préférence supérieure à 565°C, avec la libération d'oxydes nitreux, habituellement le monoxyde d'azote et/ou le dioxyde d'azote, étant réduite ou supprimée.

Un mélange de nitrate composé d'environ 60% en poids de nitrate de sodium (NaNO_3) et environ 40% en poids de

5 nitrate de potassium (KNO_3) est, par exemple, mis en vente sous le nom de Hitec® Solar Salt par Coastal Chemical Co., L.L.C. Ce produit est proposé comme fluide caloporteur ou fluide accumulateur de chaleur. Il peut, en plus d'autres composants, comprendre de petites quantités allant jusqu'à un maximum de 0,15% en poids de carbonate de sodium (Na_2CO_3) (fiche d'information produit Hitec® Solar salt).

10 Pour des raisons de simplicité, les compositions de sels de nitrate définies dans la description et les revendications, en particulier leurs modes de réalisation préférés et particulièrement préférés, seront également dénommées ci-après "composition de sels de nitrate de l'invention".

15 La composition de sels de nitrate de l'invention comprend un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalin comme constituants significatifs A).

20 Le nitrate de métal alcalin ici est un nitrate, de préférence un nitrate pratiquement sans eau, en particulier de préférence un nitrate dépourvu d'eau de cristallisation, des métaux lithium, sodium, potassium, rubidium ou césium, généralement décrit comme MetNO_3 , où Met représente les métaux alcalins décrits ci-dessus; le terme nitrate de
25 métal alcalin comprend aussi bien un seul nitrate que des mélanges des nitrates de ces métaux, par exemple le nitrate de potassium plus le nitrate de sodium.

30 Le nitrite de métal alcalin ici est un nitrite, de préférence un nitrite pratiquement sans eau, en particulier

de préférence un nitrite qui est dépourvu d'eau de cristallisation, des métaux alcalins lithium, sodium, potassium, rubidium ou césium, généralement décrit comme MetNO_2 , où Met représente les métaux alcalins décrits ci-dessus. Le nitrite de métal alcalin peut se présenter comme un composé unique ou bien comme un mélange de différents nitrites de métaux alcalins, par exemple le nitrite de sodium plus le nitrite de potassium.

Le constituant A) est présent en une quantité totale dans la gamme allant de 90 à 99,84% en poids, de préférence dans la gamme allant de 95 à 99,84% en poids, en particulier de préférence dans la gamme allant de 95 à 99,8% en poids, tout particulièrement de préférence dans la gamme allant de 98 à 99,8% en poids, dans chaque cas selon la composition de sels de nitrate de l'invention.

Le constituant A) peut comporter un nitrite de métal alcalin, comme décrit ci-dessus, en une quantité dans la gamme allant de 0 à 50% en poids, de préférence dans la gamme allant de 1 à 10% en poids, en particulier de préférence dans la gamme allant de 2 à 5% en poids, dans chaque cas en fonction du constituant A).

Un composant de nitrate de métal alcalin MetNO_3 , bien adapté du constituant A) est composé, par exemple, de

A1) nitrate de potassium en une quantité dans la gamme allant de 20 à 55% en poids,

A2) nitrate de sodium en une quantité dans la gamme allant de 45 à 80% en poids, dans chaque cas selon le composant de nitrate de métal alcalin MetNO_3 du constituant A).

5 Un composant de nitrite de métal alcalin MetNO_2 bien adapté du constituant A) est composé, par exemple, de

A1) nitrite de potassium en une quantité dans la gamme allant de 20 à 55% en poids,

10 A2) nitrite de sodium en une quantité dans la gamme allant de 45 à 80% en poids, dans chaque cas selon le composant de nitrite de métal alcalin MetNO_2 du constituant A).

15 Dans une autre mode de réalisation de la composition de sels de nitrate, le constituant A) ne comprend qu'un seul type de nitrate de métal alcalin, par exemple le nitrate de potassium ou le nitrate de sodium.

20 La composition de sels de nitrate de l'invention comprend en outre, en tant que constituant significatif B), un composé de métal alcalin choisi dans le Groupe B1) l'oxyde de métal alcalin Met_2O , dans lequel Met est lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, de préférence sodium et/ou potassium, B2) le carbonate de métal alcalin, B3) le
25 composé de métal alcalin qui se décompose en oxyde de métal alcalin ou carbonate de métal alcalin, dans la plage de températures allant de 250°C à 600°C, B4) l'hydroxyde de métal alcalin MetOH , dans lequel Met est lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, de préférence sodium et/ou
30 potassium, B5) le peroxyde de métal alcalin Met_2O_2 , dans

lequel Met est lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, de préférence sodium et/ou potassium et B6) le superoxyde de métal alcalin MetO_2 , dans lequel Met est sodium, potassium, rubidium, césium, de préférence sodium et/ou potassium, en une quantité totale dans la gamme allant de 0,16 à 10% en poids, de préférence dans la gamme allant de 0,16 à 5% en poids, en particulier de préférence dans la gamme allant de 0,2 à 5% en poids, tout particulièrement de préférence dans la gamme allant de 0,2 à 2% en poids, dans chaque cas selon la composition de sels de nitrate.

La préférence est donnée aux composés de métaux alcalins B3) qui se décomposent en oxyde de métal alcalin, de préférence l'oxyde de sodium, ou en carbonate de métal alcalin, préférence le carbonate de sodium, aux températures d'utilisation élevées typiques des masses fondues de sel de nitrate dans une centrale thermique solaire, c'est-à-dire allant de 250° à 600°C, de préférence de 300°C à 500°C, dans les conditions oxydantes correspondantes. Les exemples de tels composés de métaux alcalins sont les sels des métaux alcalins tels que les sels de lithium, sodium, potassium, rubidium ou césium d'acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, par exemple le formiate de sodium, l'acétate de sodium, l'oxalate de potassium.

La composition de sels de nitrate de l'invention comprend en tant que constituant significatif préféré B) un carbonate de métal alcalin en une quantité totale dans la

gamme allant de 0,16 à 10% en poids, de préférence dans la
gamme allant de 0,16 à 5% en poids, en particulier de
préférence dans la plage allant de 0,2 à 5% en poids, tout
particulièrement de préférence dans la plage allant de 0,2
5 à 2% en poids, dans chaque cas selon la composition de sels
de nitrate.

Le carbonate de métal alcalin est un carbonate, de
préférence un carbonate pratiquement sans eau, des métaux
10 alcalins - lithium, sodium, potassium, rubidium et césium,
généralement décrit comme Met_2CO_3 , où Met représente les
métaux alcalins décrits ci-dessus. Le carbonate de métal
alcalin peut être présent comme seul composé ou bien comme
un mélange de différents carbonates de métaux alcalins, par
15 exemple le carbonate de sodium plus le carbonate de
potassium.

Dans un mode de réalisation bien adapté de la composition
de sels de nitrate, le constituant B) est presque exclu-
sivement constitué du carbonate de métal alcalin Met_2CO_3 , de
20 préférence du carbonate de sodium Na_2CO_3 seul ou avec
d'autres carbonates de métaux alcalins sélectionnés dans le
groupe composé de carbonate de lithium Li_2CO_3 , carbonate de
potassium K_2CO_3 , carbonate de rubidium Rb_2CO_3 , carbonate de
25 césium Cs_2CO_3 , de préférence carbonate de lithium Li_2CO_3
et/ou carbonate de potassium K_2CO_3 .

La quantité de constituant B), de préférence le carbonate
de métal alcalin, en particulier le carbonate de sodium,
30 présent dans la composition de sels de nitrate de

l'invention devrait, selon l'état actuel des connaissances, être au moins 0,16% en poids, de préférence 0,2% en poids, puisqu'autrement l'effet stabilisant du constituant B), de préférence le carbonate de métal alcalin, est perdu.

5

La quantité de constituant B), de préférence le carbonate de métal alcalin, en particulier le carbonate de sodium, présent dans la composition de sels de nitrate de l'invention ne devrait pas dépasser 10% en poids, de préférence 5% en poids, en particulier de préférence 2% en poids.

10

15

20

À des teneurs plus élevées de constituant B), de préférence le carbonate de métal alcalin, il existe un risque que les particules du constituant B), de préférence les particules de carbonate de métal alcalin qui sont, par exemple, trop grandes et/ou ne sont pas dissoutes dans la masse fondue de la composition de sels de nitrate de l'invention peuvent donner lieu à des dysfonctionnements dans le système de tuyauterie, la pompe et le système d'appareil de la centrale thermique solaire ou de l'usine chimique.

25

30

La limite supérieure à la teneur du constituant B), de préférence la teneur en carbonate de métal alcalin, de la composition de sels de nitrate de l'invention peut être influencée par divers paramètres, par exemple la température d'une masse fondue correspondante de la composition de sels de nitrate de l'invention ou la composition précise de ceux-ci.

A part les composants significatifs susmentionnés, la composition de sels de nitrate de l'invention peut comporter en outre des traces d'impuretés, par exemple du chlorure de sodium, sulfate de sodium, oxyde de calcium, oxyde de magnésium, dioxyde de silicium, oxyde d'aluminium, oxyde de fer ou eau. La somme de ces impuretés n'est généralement pas plus de 1% en poids, basée sur la composition de sels de nitrate de l'invention.

5

10

La somme de tous les constituants de la composition de sels de nitrate de l'invention est 100% en poids.

15

La composition de sels de nitrate de l'invention passe à l'état fondu et généralement pompable à une température au-dessus d'environ 150 à 300°C, en fonction, notamment, de la teneur en nitrite et du ratio des cations formant le constituant A) et/ou B).

20

La composition de sels de nitrate de l'invention, de préférence à l'état fondu, par exemple comme liquide pompable, est utilisée comme fluide caloporteur et/ou fluide accumulateur de chaleur, de préférence dans les centrales électriques pour la production de chaleur et/ou d'électricité, en génie des procédés chimiques, par exemple dans les réacteurs à bain de sel, et dans les usines de durcissement des métaux.

25

30

Des exemples de centrales électriques pour la production de chaleur et/ou d'énergie électrique sont les centrales thermiques solaires telles que les centrales cylindro-

paraboliques, les centrales électriques de Fresnel, les centrales à tour.

5 Dans un mode de réalisation bien adapté, les compositions de sels de nitrate de l'invention sont utilisées de préférence à l'état fondu, par exemple sous forme de liquide pompable, aussi bien comme fluide caloporteur que comme fluide accumulateur de chaleur dans les centrales thermiques solaires, par exemple les centrales cylindro-
10 paraboliques, les centrales à tour ou les centrales électriques de Fresnel.

15 Dans un autre mode de réalisation bien adapté, les compositions de sels de nitrate de l'invention sont utilisées de préférence à l'état fondu, par exemple sous forme de liquide pompable, soit comme fluide caloporteur soit comme fluide accumulateur de chaleur dans les centrales thermiques solaires, par exemple les centrales cylindro-paraboliques, les centrales à tour, les centrales
20 électriques de Fresnel.

25 Par exemple, les compositions de sels de nitrate de l'invention sont utilisées, de préférence à l'état fondu, par exemple comme liquide pompable, dans les centrales à tour comme fluide caloporteur et/ou comme fluide accumulateur de chaleur, particulièrement de préférence comme fluide caloporteur.

30 Lorsque les compositions de sels de nitrate de l'invention sont utilisées, de préférence à l'état fondu, par exemple

Dans le générateur de vapeur, les compositions de sels de nitrate de l'invention sont généralement refroidies à environ 290°C à l'état fondu, par exemple sous forme de liquide pompable, et habituellement renvoyées dans le réservoir froid. Lors du transfert de chaleur à partir des tubes chauffés par la chaleur du soleil vers l'accumulateur de chaleur ou vers le générateur de vapeur, la composition de sels de nitrate de l'invention à l'état fondu agit comme fluide caloporteur. Introduite dans l'accumulateur de chaleur, la même composition de sels de nitrate de l'invention agit en tant que fluide accumulateur de chaleur afin de rendre la production basée sur la demande, par exemple, de l'énergie électrique possible.

Cependant, la composition de sels de nitrate de l'invention est, de préférence à l'état fondu, également utilisée comme fluide caloporteur et/ou fluide accumulateur de chaleur, de préférence fluide caloporteur, en génie des procédés chimiques, par exemple pour le chauffage d'appareils de réaction d'usines de production chimique où, en général, un très grand flux de chaleur doit être transféré à des températures très élevées dans des limites de fluctuation étroites. Les exemples sont les réacteurs à bain de sel. Des exemples des usines de production susmentionnées sont les usines d'acide acrylique ou les usines de production de la mélamine.

Exemples

Exemple 1

500 g de sel solaire (300 g de NaNO_3 , 200 g de KNO_3) ont été mélangés avec 5 g de carbonate de sodium (correspondant à 0,11% en masse de carbone) et chauffés à 300°C dans un récipient en acier inoxydable. 6 g de NO en mélange avec 5 litres d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone ont ensuite été introduits dans la masse fondue sur une période d'une heure. L'analyse de la masse fondue après la fin de l'expérience a donné une teneur totale en carbone de 0,031% en masse. Dans cette expérience, 2 g d'équivalents de NO ont été en mesure d'être liés par la conversion du carbonate.

Le rapport de nitrate/nitrite (en % en poids) n'avait pas changé de manière significative, comme cela a été confirmé par l'analyse chimique par voie humide des ions correspondants.

Exemple 2

500 g de HITEC® (35 g de NaNO_3 , 265 g de KNO_3 , 200 g de NaNO_2) ont été mélangés avec 5 g de carbonate de sodium (correspondant à 0,11% en masse de carbone) et chauffés à 300°C dans un récipient en acier inoxydable. 15,2 g de NO en mélange avec 10 litres d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone ont ensuite été introduits dans la masse fondue sur une période de deux heures. Le carbonate de sodium initialement insoluble a été complètement dissous après l'expérience. L'analyse de la masse fondue a indiqué une teneur totale en carbone de 0,02% en masse. Dans cette expérience, 2,3 g d'équivalents de NO ont été en mesure d'être liés par la conversion du carbonate.

Le rapport de nitrate/nitrite (en % en poids) n'avait pas changé de manière significative, comme cela a été confirmé par l'analyse chimique par voie humide des ions correspondants.

5

Exemple 3

500 g de sel solaire (300 g de NaNO_3 , 200 g de KNO_3) ont été mélangés avec 5 g de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ (80:20) et chauffés à 400°C dans un récipient en acier inoxydable. 10,4 g de NO en mélange avec 5 litres d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone ont ensuite été introduits dans la masse fondue sur une période d'une heure. Après hydrolyse, la teneur en hydroxyde de la masse fondue de sel était inférieure à la limite de détection ($<0,1$ g/100 g). Dans cette expérience, 4,6 g d'équivalents de NO ont été ainsi en mesure d'être liés par la conversion de l'oxyde.

15

Le rapport de nitrate/nitrite (en % en poids) n'avait pas changé de manière significative, comme cela a été confirmé par l'analyse chimique par voie humide des ions correspondants.

20

Exemple 4

500 g de sel solaire (300 g de NaNO_3 , 200 g de KNO_3) ont été mélangés avec 5 g de NaOH et chauffés à 300°C dans un récipient en acier inoxydable. 12,8 g de NO_2 , fortement dilués avec 50 litres d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone, ont ensuite été introduits dans la masse fondue. Après hydrolyse, la teneur en hydroxyde de la masse fondue

30

de sel était 0,1 g/100 g. Dans cette expérience, 4,4 g d'équivalents de NO₂ ont été ainsi en mesure d'être liés par la conversion de l'hydroxyde.

5 Le rapport de nitrate/nitrite (en % en poids) n'avait pas changé de manière significative, comme cela a été confirmé par l'analyse chimique par voie humide des ions correspondants.

Exemple 5

10 500 g de HITEC® (35 g de NaNO₃, 265 g de KNO₃, 200 g de NaNO₂) ont été mélangés avec 8 g de NaOH et chauffés à 200°C dans un récipient en acier inoxydable. 15,3 g de NO en mélange avec 10 litres d'eau- et d'air exempt de dioxyde
15 de carbone ont ensuite été introduits dans la masse fondue. Après hydrolyse, la teneur en hydroxyde de la masse fondue était inférieure à la limite de détection (<0,1 g/100 g). Dans cette expérience, 6 g d'équivalents de NO ont été en mesure d'être liés par la conversion de l'hydroxyde.

20 Le rapport de nitrate/nitrite (en % en poids) n'avait pas changé de manière significative, comme cela a été confirmé par l'analyse chimique par voie humide des ions correspondants.

25 Les exemples 1 à 5 montrent que les composés de métaux alcalins B) selon l'invention lient les oxydes d'azote à des températures élevées sans le changement du rapport nitrate/nitrite.

30 Exemple 6

Expérience comparative sans composés de métaux alcalins B)
selon l'invention

5 On a chauffé 100 g de HITEC® (7 g de NaNO_3 , 53 g de KNO_3 , 40
g de NaNO_2) à 595°C dans un tube en acier inoxydable et on
les a maintenus à cette température (± 5 K) pendant 2,5
heures. 10 l/h d'argon ont été passés sur la masse fondue
afin de transmettre les gaz formés dans deux bouteilles de
10 lavage. Les deux bouteilles de lavage ont été remplies de
135,6 et 151,2 g, respectivement, de solution de peroxyde
d'hydrogène (3%). L'analyse de la teneur totale en azote a
indiqué 22 et 5 mg/kg, respectivement, dans les solutions,
correspondant à une quantité totale de 7,7 mg d'azote ou
16,6 mg de NO, qui ont été dégagés par les masses fondues
15 de sel.

Expérience selon l'invention

Dans le même montage expérimental, 100 g de HITEC® (7 g de
 NaNO_3 , 53 g de KNO_3 , 40 g de NaNO_2) avec 1 g de Na_2CO_3 ont
20 été chauffés à 600°C et maintenus à cette température (± 5
K) pendant 2,5 heures dans une seconde expérience. 10 l/h
d'argon ont été également passés sur la masse fondue afin
de transmettre les gaz formés dans deux bouteilles de
lavage. Les deux bouteilles de lavage ont été remplies de
25 148,2 et 149,4 g de solution de peroxyde d'hydrogène (3%).
L'analyse de la teneur totale en azote a indiqué 9 et 7
mg/kg, respectivement, dans les solutions, correspondant à
une quantité totale de 4,8 mg d'azote ou 10,2 mg de NO, qui
ont été dégagés par les masses fondues de sel.

Il a ainsi pu être montré que 1% de carbonate de sodium en tant qu'additif dans HITEC® réduit la libération d'oxydes d'azote d'environ 40% en poids.

5 Exemple 7

Expérience comparative sans composés de métaux alcalins B) selon l'invention

10 On a chauffé 100 g de sel solaire (60 g de NaNO_3 , 40 g de KNO_3) à 600°C sur une période de 2 heures dans un tube en acier inoxydable et on les a maintenus à cette température ($\pm 5 \text{ K}$) pendant 1 heure. 5 l/h d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone ont été passés sur la masse fondue afin
15 d'introduire les effluents gazeux formés dans une tour de lavage. Après la fin de l'expérience, l'appareil a été purgé avec de l'argon pendant une demi-heure. La tour de lavage a été remplie avec 57 g d'une solution de lavage composée de 0,1 mol/l de KMnO_4 avec 0,2 mol/l de NaOH dans
20 l'eau. L'analyse de la teneur totale en azote a indiqué 51 mg/kg dans la solution, correspondant à une quantité totale de 2,9 mg d'azote ou 6,2 mg de NO , qui ont été dégagés des masses fondues de sel.

25 Expérience selon l'invention

Dans le même montage expérimental, 100 g de sel solaire avec 1 g de Na_2CO_3 (correspondant à 0,11% en masse de carbone) ont été chauffés à 600°C sur une période de 2
30 heures dans un tube en acier inoxydable et maintenus à

Il a ainsi pu être montré que 1% de carbonate de sodium en tant qu'additif dans HITEC® réduit la libération d'oxydes d'azote d'environ 40% en poids.

5 Exemple 7

Expérience comparative sans composés de métaux alcalins B) selon l'invention

10 On a chauffé 100 g de sel solaire (60 g de NaNO_3 , 40 g de KNO_3) à 600°C sur une période de 2 heures dans un tube en acier inoxydable et on les a maintenus à cette température ($\pm 5 \text{ K}$) pendant 1 heure. 5 l/h d'eau- et d'air exempt de

15 dioxyde de carbone ont été passés sur la masse fondue afin d'introduire les effluents gazeux formés dans une tour de lavage. Après la fin de l'expérience, l'appareil a été purgé avec de l'argon pendant une demi-heure. La tour de lavage a été remplie avec 57 g d'une solution de lavage composée de 0,1 mol/l de KMnO_4 avec 0,2 mol/l de NaOH dans

20 l'eau. L'analyse de la teneur totale en azote a indiqué 51 mg/kg dans la solution, correspondant à une quantité totale de 2,9 mg d'azote ou 6,2 mg de NO , qui ont été dégagés des masses fondues de sel.

25 Expérience selon l'invention

Dans le même montage expérimental, 100 g de sel solaire avec 1 g de Na_2CO_3 (correspondant à 0,11% en masse de carbone) ont été chauffés à 600°C sur une période de 2

30 heures dans un tube en acier inoxydable et maintenus à

cette température (± 5 K) pendant 1 heure dans une seconde expérience. 5 l/h d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone ont été passés sur la masse fondue afin d'introduire les effluents gazeux formés dans une tour de lavage. Après la fin de l'expérience, l'appareil a été purgé avec de l'argon pendant une demi-heure. La tour de lavage a été remplie avec 56 g d'une solution de lavage composée de 0,1 mol/l de KMnO_4 avec 0,2 mol/l de NaOH dans l'eau. L'analyse de la teneur totale en azote a indiqué 34 mg/kg dans la solution, correspondant à une quantité totale de 1,9 mg d'azote ou 4,1 mg de NO , qui ont été dégagés des masses fondues de sel.

Il a ainsi pu être montré que 1% de carbonate de sodium en tant qu'additif dans du sel solaire réduit la libération d'oxydes d'azote d'environ 30%.

Les exemples 6 et 7 montrent que les composés de métaux alcalins B) selon l'invention réduisent considérablement la libération d'oxydes d'azote à des températures très élevées.

cette température (± 5 K) pendant 1 heure dans une seconde expérience. 5 l/h d'eau- et d'air exempt de dioxyde de carbone ont été passés sur la masse fondue afin d'introduire les effluents gazeux formés dans une tour de lavage. Après la fin de l'expérience, l'appareil a été purgé avec de l'argon pendant une demi-heure. La tour de lavage a été remplie avec 56 g d'une solution de lavage composée de 0,1 mol/l de KMnO_4 avec 0,2 mol/l de NaOH dans l'eau. L'analyse de la teneur totale en azote a indiqué 34 mg/kg dans la solution, correspondant à une quantité totale de 1,9 mg d'azote ou 4,1 mg de NO , qui ont été dégagés des masses fondues de sel.

Il a ainsi pu être montré que 1% de carbonate de sodium en tant qu'additif dans du sel solaire réduit la libération d'oxydes d'azote d'environ 30%.

Les exemples 6 et 7 montrent que les composés de métaux alcalins B) selon l'invention réduisent considérablement la libération d'oxydes d'azote à des températures très élevées.

PF73237

Revendications

- 5 1. Une composition de sels de nitrate comprenant en
tant que constituants significatifs
- 10 A) un nitrate de métal alcalin et un nitrite de
métal alcalin en une quantité totale dans la
gamme allant de 98 à 99,84% en poids et
- 15 B) un composé de métal alcalin choisi parmi le
groupe B1) l'oxyde de métal alcalin, B2) le
carbonate de métal alcalin, B3) le composé de
métal alcalin qui se décompose en oxyde de
20 métal alcalin ou carbonate de métal alcalin
dans la plage de températures de 250°C à 600°C,
B5) le peroxyde de métal alcalin Met_2O_2 , dans
lequel Met représente le lithium, le sodium, le
potassium, le rubidium, le césium, et B6) le
25 superoxyde de métal alcalin $MetO_2$, dans lequel
Met représente le sodium, le potassium, le
rubidium, le césium, en une quantité totale
dans la plage de 0,16 à 2% en poids, dans
chaque cas selon la composition de sels de
nitrate.
- 30 2. La composition de sels de nitrate selon la revendi-
cation 1, dans laquelle le constituant B) est un
carbonate de métal alcalin.

3. La composition de sels de nitrate selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le constituant B) est compris en une quantité dans la gamme de 0,2 à 2% en poids.
- 5
4. La composition de sels de nitrate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le constituant A) comprend un nitrite de métal alcalin en une quantité totale allant jusqu'à 50% en poids, sur la base du constituant A).
- 10
5. La composition de sels de nitrate selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le composant de nitrate de métal alcalin du constituant A) est composé de
- 15
- A1) nitrate de potassium en une quantité dans la plage de 20 à 55% en poids,
- A2) nitrate de sodium en une quantité dans la plage de 45 à 80% en poids, dans chaque cas sur la base du composant de nitrate de métal alcalin du constituant A).
- 20
6. La composition de sels de nitrate selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le carbonate de métal alcalin est choisi dans le groupe constitué de carbonate de sodium Na_2CO_3 et de carbonate de potassium K_2CO_3 .
- 25
7. La composition de sels de nitrate selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le
- 30

carbonate de métal alcalin est le carbonate de sodium Na_2CO_3 .

- 5 8. La composition de sels de nitrate selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 à l'état fondu.
- 10 9. L'utilisation d'une composition de sels de nitrate comme définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 en tant que fluide caloporteur et/ou fluide accumulateur de chaleur.
- 15 10. L'utilisation selon la revendication 9, dans laquelle la composition de sels de nitrate est présente à l'état fondu.
- 20 11. L'utilisation selon les revendications 9 à 10 dans les centrales électriques pour la production de chaleur et/ou d'électricité, en génie des procédés chimiques et dans les usines de durcissement des métaux.
- 25 12. L'utilisation selon la revendication 11 dans les centrales thermiques solaires.
- 30 13. L'utilisation selon la revendication 12 en tant que fluide caloporteur dans les centrales thermiques solaires.
14. L'utilisation selon la revendication 13 en tant que fluide accumulateur de chaleur dans les centrales

thermiques solaires.

15. L'utilisation selon la revendication 11 en tant que fluide caloporteur pour le chauffage d'appareils de réaction d'usines de production chimique.

5

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALEالمملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37502	Date de dépôt : 08/04/2013 ; Date d'entrée en phase nationale : 07/11/2014
Déposant : BASF SE	Date de priorité: 10/04/2012
Intitulé de l'invention : COMPOSITIONS DE SELS DE NITRATE CONTENANT DU CARBONATE DE MÉTAL ALCALIN ET LEUR UTILISATION COMME FLUIDE CALOPORTEUR OU FLUIDE ACCUMULATEUR DE CHALEUR	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: S.BENCHEKROUN	Date d'établissement du rapport : 05/02/2015
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
23 Pages
- Revendications
15

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C 09K 5/12

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	US 4559993, PICARD GERRARD, 24/12/1985 Colonne 1,6 et 7	1-15
A	US2011162B29 ; XIAG XIAODONG ; 07/11/2011	1-15
A	US4421662 ; FIORUCCI LOUIS ; 20/12/1983	1-15
A	US3719225 ; MEKJEAN M ET AL ; 06/03/1973	1-15

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-15 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-15 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-15 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US 4559993

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 1-15, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit un procédé de stabilisation des nitrates ou nitrites de métaux alcalins fondus par l'addition d'un métal alcalin, ils sont utilisés comme fluide caloporteur.

Par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la composition de sel de nitrate utilisé est l'hydroxyde de métal alcalin.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre est de fournir une composition de sel de nitrate/nitrite qui réduit la libération d'oxydes d'azote à des températures élevées sans modifier le rapport nitrate / nitrite dans la masse fondu.

La solution du problème technique est considérée comme impliquant une activité inventive : D'après le document D1 il n'est pas évident de remplacer l'hydroxyde utilisé dans le constituant B puisque le D1 ne divulgue pas le pourcentage du constituant B.

Aucun document ne décrit une composition de sel de nitrate / nitrite en combinaison avec un composé de métal alcalin, tel que décrit dans le constituant B.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

Par conséquent les revendications 2 à 15 satisfont donc également, en tant que telles aux exigences de l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.